

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-098691

(43)Date of publication of application : 04.04.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/42  
C11D 7/26  
C11D 7/32  
C11D 7/34  
C11D 7/50  
C11D 7/60  
H01L 21/027  
H01L 21/3065

(21)Application number : 2002-165960

(71)Applicant : SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD

(22)Date of filing : 06.06.2002

(72)Inventor : PARK DONG JIN  
KIM KYUNG DAE  
CHON SANG-MOON  
KO SHINKO  
SOHN IL HYUN  
PARK SANG-O  
JUN PIL KWON

(30)Priority

Priority number : 2001 200149601

Priority date : 17.08.2001

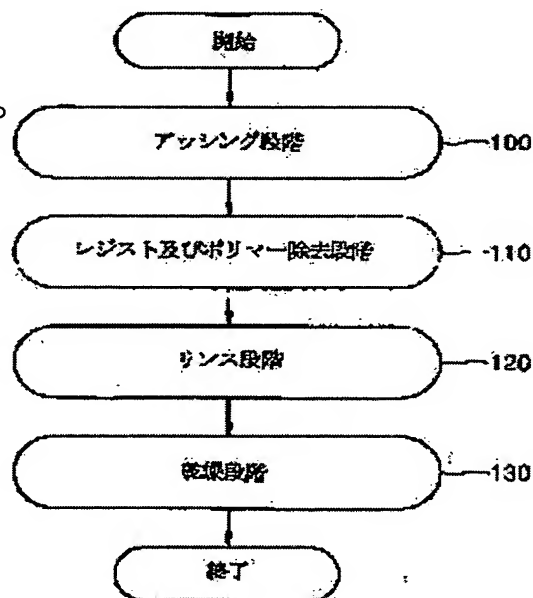
Priority country : KR

(54) RESIST REMOVING COMPOSITION AND METHOD FOR REMOVING RESIST USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resist removing composition excellent in power to remove not only a resist but also an etching by-product such as a polymer, causing no damage to a film under the resist and having such a moderate viscosity as not to leave residua and residue after rinsing with deionized water.

SOLUTION: The resist removing composition comprises an alkoxy N- hydroxyalkylalkaneamide, a swelling agent and, optionally, one or more compounds selected from the group comprising polar materials having a dipole moment of  $\geq 3$ , damage preventers and alkanolamines.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-98691

(P2003-98691A)

(43) 公開日 平成15年4月4日 (2003. 4. 4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 F	7/42	G 0 3 F 7/42	2 H 0 9 6
C 1 1 D	7/26	C 1 1 D 7/26	4 H 0 0 3
	7/32	7/32	5 F 0 0 4
	7/34	7/34	5 F 0 4 6
	7/50	7/50	

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-165960 (P2002-165960)

(22) 出願日 平成14年6月6日 (2002. 6. 6)

(31) 優先権主張番号 2 0 0 1 - 0 4 9 6 0 1

(32) 優先日 平成13年8月17日 (2001. 8. 17)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 390019839

三星電子株式会社

大韓民国京畿道水原市八達区梅蔭洞416

(72) 発明者 朴 東 鎮

大韓民国京畿道烏山市葛串洞220番地 東部2次アパート105棟504号

(72) 発明者 金 経 大

大韓民国京畿道水原市八達区靈通洞966-2番地 シンナムシル建築アパート664棟901号

(74) 代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外4名)

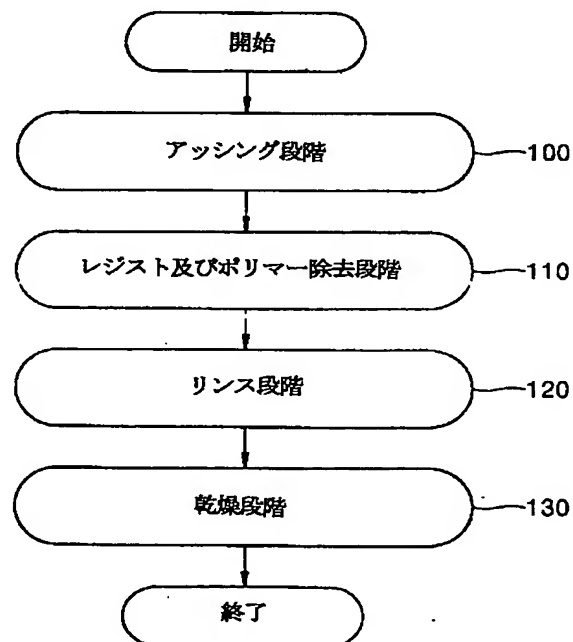
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト除去用組成物及びこれを利用したレジスト除去方法

(57) 【要約】

【課題】 レジストだけでなくポリマーのようなエッチング副産物の除去力に優れ、下部膜を損傷させず、脱イオン水リンス後に残査及び残留物が残らないように適当な粘度を有する組成物を提供する。

【解決手段】 アルコキシN-ヒドロキシアルキルアルカンアミドと、膨潤剤とを含み、必要に応じて双極子モメントが3以上の極性物質、損傷防止剤及びアルカノールアミンからなる群より選択される一以上の化合物をさらに含むことを特徴とするレジスト除去用組成物である。

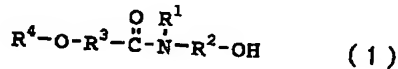


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルコキシN-ヒドロキシルアルカンアミドと、膨潤剤を含むことを特徴とするレジスト除去用組成物。

【請求項2】 前記アルコキシN-ヒドロキシルアルカンアミドは下記化学式(1)：

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ独立して炭素数1～5のアルキレン基であり、R<sup>4</sup>は炭素数1～5のアルキル基である。)で示される、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 前記アルコキシN-ヒドロキシルアルカンアミドの含量が、組成物全質量を基準として10～70質量%である、請求項1または2に記載の組成物。

【請求項4】 前記膨潤剤はヒドロキシルアミン塩である、請求項1～3のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項5】 前記ヒドロキシルアミン塩はヒドロキシルアミン硫酸塩、ヒドロキシルアミン塩酸塩、ヒドロキシルアミン硝酸塩、ヒドロキシルアミン燐酸塩、ヒドロキシルアミンシュウ酸塩、ヒドロキシルアミンクエン酸塩またはこれらの混合物である、請求項4に記載の組成物。

【請求項6】 前記ヒドロキシルアミン塩はヒドロキシルアミン硫酸塩である、請求項5に記載の組成物。

【請求項7】 前記膨潤剤の含量が、組成物全質量を基準として0.01～30質量%である、請求項1～6のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項8】 双極子モーメントが3以上の極性物質をさらに含む、請求項1～7のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項9】 前記極性物質は水、メタノールまたはジメチルスルホキシドである、請求項8に記載の組成物。

【請求項10】 前記極性物質の含量が、組成物全質量を基準として0.01～60質量%である、請求項8または9に記載の組成物。

【請求項11】 損傷防止剤をさらに含む、請求項1～10のいずれか一項に記載の組成物。

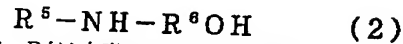
【請求項12】 前記損傷防止剤は、ベンゾトリアゾール、カテコール、没食子酸、または、酢酸、クエン酸、乳酸及びコハク酸からなる群より選択される脂肪酸カルボン酸である、請求項11に記載の組成物。

【請求項13】 前記損傷防止剤はベンゾトリアゾールである、請求項12に記載の組成物。

【請求項14】 前記損傷防止剤の含量が、組成物全質量を基準として0.01～30質量%である、請求項1～13のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項15】 下記化学式(2)：

【化2】



(式中、R<sup>5</sup>は水素原子または炭素数1～5の炭化水素基であり、R<sup>6</sup>は炭素数1～5の炭化水素基である。)で示されるアルカノールアミンをさらに含む、請求項1～14のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項16】 前記アルカノールアミンの含量が、組成物全質量を基準として0.01～30質量%である、請求項15に記載の組成物。

【請求項17】 前記アルコキシN-ヒドロキシルアルカンアミド10～70質量%と、前記膨潤剤としてヒドロキシルアミン塩0.01～30質量%と、

双極子モーメントが3以上の極性物質0.01～60質量%と、を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項18】 損傷防止剤0.01～30質量%をさらに含む、請求項17に記載の組成物。

【請求項19】 アルカノールアミン0.01～30質量%をさらに含む、請求項17に記載の組成物。

【請求項20】 フォトリソグ、有機ポリマーまたは有機金属性ポリマーを除去することを特徴とする、請求項1～19のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項21】 レジスト膜が形成されている基板を提供する段階と、

前記基板を請求項1～20のいずれか一項に記載のレジスト除去用組成物と接触させて前記基板から前記レジスト膜を除去する段階と、を含むことを特徴とするレジスト除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はレジスト及びエッチング副産物除去用組成物及びこれを利用したレジストまたはエッチング副産物除去方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体素子を製造するための多様な工程、例えば乾式エッチング工程またはイオン注入工程などを実施した後は、マスクとして使われたレジストパターンを除去しなければならない。また、レジストパターンがミスアラインされた場合にも新しいレジストパターンを形成するためにこれを除去しなければならない。

【0003】レジスト除去工程の主要問題は、下部膜を損傷させずにできるだけ速くレジスト及びエッチング副産物などを基板表面から完全に除去できるかどうか、である。一般に、レジスト除去工程は、アッシング工程のような乾式ストリッピング工程と、有機除去剤を使用する湿式ストリッピング工程との組合わせて進行される。湿式ストリッピング工程は、乾式ストリッピング工程のアッシング工程時に完全に除去されず残存するレジストや、エッチング副産物のような不純物を集積回路基板の

表面から除去することである。ここでエッチング副産物とは、例えばタングステン、アルミニウム、銅、チタンまたはチタン窒化物で構成された断層もしくは多層配線パターンなど様々なパターンを形成するためのエッチング工程、これらの配線パターンを露出させるコンタクトホールもしくはビアホールを形成するためのエッチング工程、または、アッシング工程時に生じる物質をいう。

【0004】除去されねばならない主要なエッチング副産物としては、プラズマエッチングまたは反応性イオンエッチング(RIE)工程時にレジストパターンを構成する炭素、水素、酸素などの成分と配線物質とがプラズマと反応して形成された有機ポリマー、エッチング工程またはアッシング工程時に配線物質がレジストパターンとコンタクトホールまたはビアホールとの側壁にバックスパッタリングされて形成された有機金属性ポリマー、および、配線パターン下部の絶縁膜がオーバーエッチングされつつバックスパッタリングされて形成された絶縁物または金属性酸化物、などがある。

【0005】このようなレジストまたはエッチング副産物を除去するための組成物(以下、除去用組成物という)が、米国特許番号第6,242,400号及び6,221,818号に開示されている。これらに開示されている除去用組成物は、主要構成成分としてヒドロキシルアミン(NH<sub>2</sub>OH)やモノエタノールアミンのような塩基性アミン還元剤、極性溶媒、及び、カテコールのような有機酸を含むものである。

【0006】しかしながら、従来の除去用組成物を構成する塩基性アミン還元剤は、還元力が比較的に弱いため、配線またはコンタクトホール形成時に生成されるエッチング副産物(金属酸化物または有機金属性ポリマー)を完全に除去できない。そこで、アッシング工程前の前処理段階として、基板を硝酸溶液で処理する段階が必要となる。

【0007】加えて、従来の除去用組成物は主に有機成分より構成されており、粘度が高いため、脱イオン水だけで基板をリンスしても組成物を完全に除去することができない問題がある。このような場合、基板に残存した除去用組成物は、有機性汚染として作用する傾向がある。

【0008】また従来の除去用組成物は、除去用組成物に晒される下部膜、特に配線膜を腐食させやすく、配線パターンのプロファイルを変形(例:アンダーカット形成)させる可能性がある。したがって、イソプロピルアルコール(以下、IPAとも称する)のようなアルコール系リンス剤を使用するリンス工程を追加で実施しなければならない。

【0009】したがって、エッチング副産物であるポリマーの除去力を強化するために、アッシング前処理段階として硝酸処理段階を実施したり、配線膜腐食を防止するために脱イオン水のリンス工程前にIPAリンス工程

をさらに実施したりする必要がある。そのために、レジスト除去工程が複雑になり、工程時間が長くなり、生産性が低下する問題がある。また、前処理物質(硝酸)及び後処理物質(IPA)を使用しなければならないために、生産コストが増大する。さらに前処理及び後処理を実施するための槽(バス)をそれぞれ必要とするので、レジスト除去装置が大型化してしまう。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、レジストだけでなく、上述した有機ポリマー、有機金属性ポリマー及び金属酸化物のようなエッチング副産物の除去能力に優れ、下部膜に損傷を与えないだけでなく、リンス後に残渣及び残留物が残らない特性を有する除去用組成物を提供することである。

【0011】本発明の他の目的は、前記除去用組成物を使用してレジストまたはエッチング副産物を除去する方法を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、レジスト除去用組成物に、アルコキシN-ヒドロキシルアルキルアルカンアミドおよび膨潤剤を含ませることによって、レジスト及びポリマー副産物の剥離及び溶解に非常に効果的に作用することを見出し、本発明を完成するに至った。

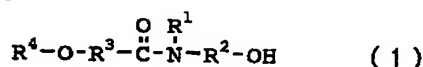
【0013】すなわち本発明は以下のように構成される。

(1) アルコキシN-ヒドロキシルアルキルアルカンアミドと、膨潤剤とを含むことを特徴とするレジスト除去用組成物。

(2) 前記アルコキシN-ヒドロキシルアルキルアルカンアミドは下記化学式(1)：

【0014】

【化3】



【0015】(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、炭素数1～5の炭化水素基であり、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ独立して炭素数1～5の炭化水素基である。)で示される、

(1)に記載の組成物。

(3) 前記アルコキシN-ヒドロキシルアルキルアルカンアミドの含量が、組成物全質量を基準として10～70質量%である、(1)または(2)に記載の組成物。

(4) 前記膨潤剤はヒドロキシルアミン塩である、

(1)～(3)のいずれか一つに記載の組成物。

(5) 前記ヒドロキシルアミン塩はヒドロキシルアミン硫酸塩、ヒドロキシルアミン塩酸塩、ヒドロキシルアミン硝酸塩、ヒドロキシルアミンリン酸塩、ヒドロキシルアミンシュウ酸塩、ヒドロキシルアミンクエン酸塩またはこれらの混合物である、(4)に記載の組成物。

(6) 前記ヒドロキシルアミン塩はヒドロキシルアミン硫酸塩である、(5)に記載の組成物。

(7) 前記膨潤剤の含量が、組成物全質量を基準として0.01~30質量%である、(1)~(6)のいずれか一つに記載の組成物。

(8) 双極子モーメントが3以上の極性物質をさらに含む、(1)~(7)のいずれか一つに記載の組成物。

(9) 前記極性物質は水、メタノールまたはジメチルスルホキシドである、(8)に記載の組成物。

(10) 前記極性物質の含量が、組成物全質量を基準として0.01~60質量%である、(8)または(9)に記載の組成物。

(11) 損傷防止剤をさらに含む、(1)~(10)のいずれか一つに記載の組成物。

(12) 前記損傷防止剤は、ベンゾトリアゾール、カテコール、没食子酸、または、酢酸、クエン酸、乳酸及びコハク酸からなる群より選択される脂肪族カルボン酸である、(11)に記載の組成物。

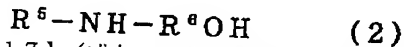
(13) 前記損傷防止剤はベンゾトリアゾールである、(12)に記載の組成物。

(14) 前記損傷防止剤の含量が、組成物全質量を基準として0.01~30質量%である、(11)~(13)のいずれか一つに記載の組成物。

(15) 下記化学式(2)：

[0016]

[化4]



[0017] (式中、R<sup>5</sup>は水素原子または炭素数1~5の炭化水素基であり、R<sup>6</sup>は炭素数1~5の炭化水素基である。)で示されるアルカノールアミンをさらに含む、(1)~(14)のいずれか一つに記載の組成物。

(16) 前記アルカノールアミンの含量が、組成物全質量を基準として0.01~30質量%である、(15)に記載の組成物。

(17) 前記アルコキシN-ヒドロキシルアルキルアルカンアミド10~70質量%と、前記膨潤剤としてヒドロキシルアミン塩0.01~30質量%と、双極子モーメントが3以上の極性物質0.01~60質量%と、を含む、(1)に記載の組成物。

(18) 0.01~30質量%の損傷防止剤をさらに含む、(17)に記載の組成物。

(19) 0.01~30質量%のアルカノールアミンをさらに含む、(17)に記載の組成物。

(20) フォトレジスト、有機ポリマーまたは有機金属性ポリマーを除去することを特徴とする、(1)~(19)のいずれか一つに記載の組成物。

(21) レジスト膜が形成されている基板を提供する段階と、前記基板を(1)~(20)のいずれか一つに記載のレジスト除去用組成物と接触させて前記基板から前記レジスト膜を除去する段階と、を含むことを特徴と

するレジスト除去方法。

[0018] 本発明のレジスト除去用組成物は、レジスト除去力に優れるだけでなく上述した有機ポリマー、有機金属性ポリマー及び金属酸化物のようなエッチング副産物を効果的に除去できる。また、除去用組成物に露出される下部膜を損傷させることがなく、かつ脱イオン水でリンスするのに適当な粘度を有しているため、残渣及び有機性残膜などが残留しない。

[0019]

[発明の実施の形態] 以下、本発明に係るレジストまたはエッチング副産物除去用組成物(以下、単に除去用組成物ともいう)及びこれを利用したレジストまたはエッチング副産物除去方法について詳細に説明する。なお本明細書で使用する「質量%」は、各構成要素の比重を1と仮定して計算した値である。

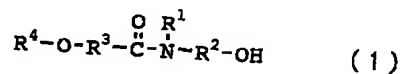
[0020] 以下、本発明において用いられる「レジスト」という用語は、フォトレジストだけではなく、エッチング副産物及びその他の高分子物質を含むものとする。本発明において「エッチング副産物」とは、上述したように、プラズマエッチングまたは反応性イオンエッチング(RIE)工程時にレジストパターンを構成する炭素、水素、酸素などの成分と配線物質とがプラズマと反応して形成された有機ポリマー、エッチング工程またはアッシング工程時に配線物質がレジストパターンとコンタクトホールまたはビアホールとの側壁にバックスパッタリングされて形成された有機金属性ポリマー、および、配線パターン下部の絶縁膜がオーバーエッチングされつつバックスパッタリングされて形成された絶縁物または金属性酸化物、などを含むものである。また、本発明において「他の高分子」とは、半導体素子または平板ディスプレイ素子製造時に適用されるフォトレジスト以外の有機高分子物質、例えばポリイミド物質などを含むものである。さらに本発明において「レジスト除去用組成物」とは、フォトレジストだけではなく、前記エッチング副産物及びその他の高分子物質を除去するための組成物のことをいう。

[0021] 本発明のレジスト除去用組成物は、アルコキシN-ヒドロキシルアルキルアルカンアミドと、膨潤剤とを含むことを特徴とする。

[0022] 本発明においてアルコキシN-ヒドロキシルアルキルアルカンアミドは、好ましくは、下記化学式(1)で示される構造を有するアルコキシN-ヒドロキシルアルキルアルカンアミドである。

[0023]

[化5]



[0024] 式中、R<sup>1</sup>は水素原子または炭素数1~5のアルキル基であり、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ独立して炭



素数1～5のアルキレン基であり、R'は炭素数1～5のアルキル基である。

【0025】R'及びR'における前記炭素数1～5のアルキル基としては、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基を含み、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、シクロペンチル基などが挙げられ、好ましくは、メチル基である。

【0026】R'およびR'における前記炭素数1～5のアルキレン基として具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基が挙げられ、好ましくはエチレン基である。

【0027】このようなアルコキシN-ヒドロキシルアルカンアミドとして具体的には、R'は水素原子であり、R'およびR'はエチレン基であり、R'はメチル基である化合物が、レジスト及びポリマー副産物の剥\*

\*離及び溶解に非常に効果的に作用し得るため好ましい。

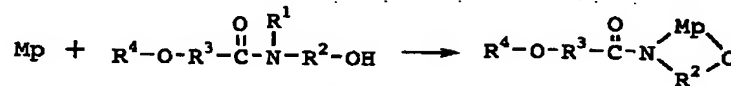
【0028】以上説明したようなアルコキシN-ヒドロキシルアルカンアミドを含む本発明のレジスト除去用組成物は、次のようなメカニズムによりレジストおよびエッチング副産物などを効果的に除去するものと考えられる。

【0029】まず、前記アルコキシN-ヒドロキシルアルカンアミドは、水酸基(-OH)、アルコキシ基(-OR')及びカルボニル基を含むものであり、これらの基が、レジスト及びポリマー副産物の剥離及び溶解に非常に効果的に作用していると考えられる。

【0030】さらに前記アルコキシN-ヒドロキシルアルカンアミドは、下記反応式1のように有機金属性ポリマーなどと反応して基板表面から有機金属性ポリマーなどを容易に除去する。

【0031】

【化6】



反応式1

【0032】反応式1中、Mpは有機金属性ポリマーを示す。

【0033】本発明の除去用組成物において、前記アルコキシN-ヒドロキシルアルカンアミドの含量は、組成物全質量を基準として好ましくは10～70質量%、より好ましくは35～50質量%である。前記アルコキシN-ヒドロキシルアルカンアミドの含量が10質量%未満の場合、添加効果が低くなる恐れがあり、一方で70質量%を超過する場合、添加量に見合った効果が得られない恐れがある。

【0034】本発明の除去用組成物において前記膨潤剤とは、膨潤作用及び還元作用を有する物質であればよいが、好ましくはヒドロキシルアミン塩である。当該ヒドロキシルアミン塩としては、ヒドロキシルアミン硫酸塩、ヒドロキシルアミン塩酸塩、ヒドロキシルアミン硝酸塩、ヒドロキシルアミン燐酸塩、ヒドロキシルアミンシュウ酸塩、ヒドロキシルアミンクエン酸塩またはこれらの混合物が挙げられ、これらはいずれも優れた膨潤作用及び還元作用を有するため好ましい。なかでも特に、ヒドロキシルアミン硫酸塩がより優れた膨潤作用及び還元作用を有するため好ましい。また、炭素数1～5のアルキル基が置換されたヒドロキシルアミン塩、例えばN-メチルヒドロキシルアミン、N-エチルヒドロキシルアミン、N-プロピルヒドロキシルアミン、N-ブチルヒドロキシルアミン、N-ペンチルヒドロキシルアミンなどの硫酸塩、塩酸塩、硝酸塩、燐酸塩、シュウ酸塩またはクエン酸塩なども使用可能である。

【0035】本発明において上述したようなヒドロキシルアミン塩は、膨潤作用及び還元作用によりポリマー副産物の除去力を向上させる作用がある。一方、ヒドロキシルアミン塩溶液は、レジスト除去用組成物の粘度を、脱イオン水で除去し易い粘度にすることができる。脱イオン水で除去容易な粘度とは、具体的には20cP以下であることが好ましい。

【0036】本発明の除去用組成物において、前記膨潤剤の含量は、組成物全質量を基準として好ましくは0.01～30質量%、より好ましくは6～13質量%である。前記膨潤剤の含量が0.01質量%未満の場合、添加効果が低くなる恐れがあり、一方で30質量%を超過する場合、添加量に見合った効果が得られない恐れがある。

【0037】本発明の除去用組成物は、必要に応じて、双極子モーメントが3以上の極性物質、損傷防止剤、および、アルカノールアミンからなる群より選択される一以上の化合物をさらに含むことができる。以下、それぞれについて説明する。

【0038】前記双極子モーメントが3以上の極性物質は、交差結合されたポリマー及びレジストに対して高い溶解度を示す。すなわち、本発明の除去用組成物にこのような極性物質をさらに添加することによって、レジストパターンの側壁及び露出された下部膜表面に強く結合しているポリマーを効果的に除去でき、レジストも容易に除去できる。

【0039】前記双極子モーメントが3以上の極性物質

として具体的には、水、メタノールまたはジメチルスルホキシドが挙げられ、いずれも本発明において好ましく使用でき、より好ましくは水である。

【0040】前記双極子モーメントが3以上の極性物質の含量は、組成物全質量を基準として好ましくは0.01～60質量%、より好ましくは25～45質量%である。前記極性物質の含量が0.01質量%未満の場合、添加効果が低くなる恐れがあり、一方で60質量%を超過する場合、添加量に見合った効果が得られない恐れがある。

【0041】前記損傷防止剤は、集積回路基板の表面に露出している配線膜の腐食または損傷を防止する作用を有する。その作用を説明すると、集積回路基板の表面に露出している配線パターンの表面の大部分には、金属性酸化膜が形成されることが多い。これら金属性酸化膜が還元剤と反応して金属イオンに転換すると、損傷防止剤がこの金属イオンとキレート反応を起こしてキレート化合物を形成する。その結果、露出している金属配線パターンの表面が安定したキレート化合物で覆われた状態になるので、配線パターンの腐食または損傷を効果的に防止することができる。さらに前記損傷防止剤は、上記腐食または損傷防止効果に加えて、有機金属性ポリマーに対する溶解剤としても機能するため、本発明において好ましく使用される。

【0042】前記損傷防止剤としては、芳香族化合物や脂肪族カルボン酸化合物が適している。具体的には、芳香族化合物として、ベンゾトリアゾール、カテコールまたは没食子酸が好ましく、脂肪族カルボン酸化合物として、酢酸、クエン酸、乳酸またはコハク酸が好ましい。このうちベンゾトリアゾールが損傷防止剤として最も好ましい。

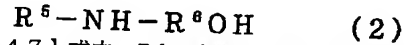
【0043】前記損傷防止剤の含量は、組成物全質量を基準として好ましくは0.01～30質量%、より好ましくは1～15質量%である。前記損傷防止剤の含量が0.01質量%未満の場合、添加効果が低くなる恐れがあり、一方で30質量%を超過する場合、添加量に見合った効果が得られない恐れがある。

【0044】また、前記アルカノールアミンを本発明の除去用組成物にさらに添加することによって、上述したような有機ポリマーまたは有機金属性ポリマーの除去力を効果的に向上させることができる。

【0045】前記アルカノールアミンとしては、下記化学式2で示される炭素数1～10のモノアルカノールアミンが最も適している。

【0046】

【化7】



【0047】式中、 $R^6$ は水素原子または炭素数1～5の炭化水素基であり、 $R^7$ は炭素数1～5の二価の炭化水素基である。 $R^6$ における前記炭素数1～5の炭化水素基としては、前記化学式1の $R^1$ および $R^4$ の説明において列挙した炭化水素基と同様であるので記載を省略する。 $R^7$ として好ましくは、水素原子である。なお、上記アルカノールアミンだけでなく、モノアルカノールアミン、ジアルカノールアミンまたはトリアルカノールアミンも使用可能である。

【0048】 $R^6$ における二価の炭素数1～5の炭化水素としては、前記化学式1の $R^2$ および $R^3$ の説明において列挙した二価の炭化水素基と同様であるので記載を省略する。 $R^7$ として好ましくはエチレン基である。

【0049】化学式(2)で示されるアルカノールアミンとして具体的には、 $R^6$ が水素原子であり、 $R^7$ がエチレン基であるモノエタノールアミンであり、本発明において好ましく用いられる。

【0050】前記アルカノールアミンの含量は、組成物全質量を基準として好ましくは0.01～30質量%、より好ましくは1～10質量%である。前記アルカノールアミンの含量が0.01質量%未満の場合、添加効果が低くなる恐れがあり、一方で30質量%を超過する場合、添加量に見合った効果が得られない恐れがある。

【0051】本発明のレジスト除去用組成物は、レジスト除去力に優れるだけでなく、上述した有機ポリマー、有機金属性ポリマー及び金属酸化物のようなエッチング副産物を効果的に除去できる。また、除去用組成物に露出される下部膜を損傷させることがなく、かつ脱イオン水でリンスするのに適当な粘度を有しているため、残査及び有機性残膜などが残留しない。

【0052】下記表1に、本発明のレジスト除去用組成物の各成分の組み合わせおよび質量比を規定した、好ましい実施形態1～8を示す。

【0053】

【表1】

表1

実施形態	アルカノールアミン （質量%）	膨潤剤 （質量%）	極性物質 （質量%）	損傷防止剤 （質量%）	アルカノールアミン （質量%）
1	10-70 (35-50)	0.01-30 (6-13)	-	-	-
2	10-70 (35-50)	0.01-30 (6-13)	0.01-60 (25-45)	-	-
3	10-70 (35-50)	0.01-30 (6-13)	-	0.01-30 (1-15)	-
4	10-70 (35-50)	0.01-30 (6-13)	-	-	0.01-30 (1-10)
5	10-70 (35-50)	0.01-30 (6-13)	0.01-60 (25-45)	0.01-30 (1-15)	-
6	10-70 (35-50)	0.01-30 (6-13)	0.01-60 (25-45)	-	0.01-30 (1-10)
7	10-70 (35-50)	0.01-30 (6-13)	-	0.01-30 (1-15)	0.01-30 (1-10)
8	10-70 (35-50)	0.01-30 (6-13)	0.01-60 (25-45)	0.01-30 (1-15)	0.01-30 (1-10)

\* ( ) 内の範囲はより好ましい範囲である。

【0054】上記実施形態1～8のレジスト除去用組成物は、上記のように成分を組み合わせることによって、レジストに加えて、上述した有機ポリマー、有機金属性ポリマー及び金属酸化物のようなエッチング副産物を効果的に除去できる。また好ましくは上記表1に記載の質量範囲（より好ましくはカッコ内に記載の範囲）で各成分を混合することによって、除去用組成物に露出される下部膜、例えば配線に対する損傷を最小化することができ、かつ脱イオン水でリンスするのに適当な粘度にすることができる。

【0055】上述した実施形態のなかでも、より好ましくは膨潤剤としてヒドロキシルアミン塩を用いた場合の実施形態2のレジスト除去用組成物であり、さらにより好ましくは膨潤剤としてヒドロキシルアミン塩を用いた場合の実施形態5のレジスト除去用組成物であり、最も好ましくは膨潤剤としてヒドロキシルアミン塩を用いた場合の実施形態8のレジスト除去用組成物であり、レジスト及びポリマー除去力が最も優れ、レジスト下部膜として金属膜がある場合に金属膜を損傷させず、脱イオン水で完全に除去することができ、残渣及び有機性残膜を残さない、という長所がある。

【0056】損傷防止剤を含まない実施形態1、2、4および6は、配線膜など、除去用組成物により損傷する物質が除去用組成物に晒されない場合には他の損傷防止剤を含む除去用組成物と同じ効果を示す。また、双極子モーメントが3以上の極性物質を含まない実施形態1、3、4および7は、除去されねばならないポリマーの量が極少量である場合、またはポリマー除去の前処理工程を実施した場合には他の組成物と同じ効果を示しうる。同じく、除去されねばならないポリマーの量が極少量である場合、アルカノールアミンを含まない実施形態1、2、3および5も他の実施形態と同様の効果を示しうる。したがって、本発明の除去用組成物は、除去されるレジストやポリマー等の種類、量に応じて、適切な組成を選択することが好ましい。

【0057】上述したように本発明のレジスト除去用組成物は、レジスト除去力が優秀なだけでなく、上述した有機ポリマー、有機金属性ポリマー及び金属酸化物のようなエッチング副産物を容易に除去できる。これに加えて本発明の除去用組成物は、レジスト除去用組成物に露出される下部膜、例えば配線膜を損傷させず、かつ、脱イオン水で完全に除去されて基板に残留しない。その上、本発明の除去用組成物は、既存の除去用組成物を構成する物質に比べて、コストの低い化合物で構成されているため、経済面での長所がある。

【0058】一方、本発明の除去用組成物は、ポリマー除去力に優れるため、半導体素子または平板ディスプレイ素子製造時に適用されるフォトリソグラフィ以外の有機高分子物質、例えばポリイミド物質を除去するための工程にも有用に適用できる。

#### 【0059】レジスト除去方法

本発明のレジスト除去用組成物を使用してレジストを除去する段階を、図1を参照して説明する。図1は、本発明のレジスト除去用組成物を用いてレジストまたはエッチング副産物を除去する方法を示すフローチャートである。

【0060】まず写真工程を通じてレジストパターンを形成する。次いで、該レジストパターンをマスクとして使用して半導体素子を完成するための様々な工程、例えば、エッチング（乾式または湿式）工程またはイオン注入工程などを実施する。

【0061】次いでレジストパターンが形成された基板に対して乾式ストリッピング工程としてアッシング工程を実施する（100）。次に本発明のレジスト除去用組成物と接触させてレジスト、ポリマー及び有機金属性ポリマーを除去する湿式ストリッピング工程を実施する（110）。レジスト除去用組成物と接触させる方法は、レジスト除去用組成物をバスに仕込んだ後、ここに基板を浸漬して接触させる方法や、レジスト除去用組成物を基板上にスプレーして接触させる方法が挙げられる

がこれらに限定されない。好ましくは、浸漬して接触させる方法である。

【0062】本発明のレジスト除去用組成物を使用する場合、レジスト除去段階は70℃以下の低温で実施することが好ましく、より好ましくは常温～70℃、さらに好ましくは45～70℃の温度である。接触時間は特に限定されないが、10～30分が適当である。

【0063】本発明のレジスト除去用組成物により除去されるレジストは、既存のi-ライン(365nm)用レジスト及びKrFエキシマレーザー(248nm)用レジストだけでなく、ArFエキシマレーザー(193nm)用レジストまたはF<sub>2</sub>エキシマレーザー(157nm)のように短波長露光源用レジストにも適用可能である。

【0064】レジスト除去が完了した後、基板表面に残留するレジスト除去用組成物及び溶解したレジストをリンスする段階を実施する(120)。当該リンスは、特に限定されないが、好ましくは脱イオン水を使用して実施し、必要に応じて2段階で実施する。最後に基板をスピンドライ法またはイソプロピルアルコールを使用する乾燥法で乾燥させて基板表面に残っている脱イオン水を除去する(130)。

【0065】乾燥段階130まで完了した基板は次の工程へ移送される。後続工程で再びレジストを使用する場合には、目的とする工程が完了した後、再び図1の工程を経て使われたレジストを除去する。このように単位工程とレジスト除去工程とを繰り返し行うことによって、半導体素子を完成する。

【0066】以上説明したように、本発明のレジスト除去用組成物はレジスト除去力だけでなく上述した有機ポリマー、有機金属性ポリマー及び金属酸化物の除去力が優秀である。したがって本発明の除去用組成物を、従来の有機ストリッパーで十分に除去されない副産物が生成し得る工程に適用することによって、レジスト除去前処理段階を省略することができる。また本発明の除去用組成物を適用することによって、レジスト下部膜の損傷を防止し、残渣及び有機性残膜を残さないで、レジスト除去後処理段階も省略することができる。したがって、従来の除去工程に比べて非常に単純化した工程でレジストを完全に除去でき、さらに、レジスト除去装置において、レジスト除去前処理段階及び後処理段階に必要なバス等が必要ないためにレジスト除去装置を単純化することができる。さらに前処理及び後処理段階に使われる物質(例：硝酸及びIPA)が必要ないので、半導体素子の生産性を顕著に向上させる。

【0067】本発明に係るより詳細な内容は、以下の具体的な実施例を通じて説明され、ここに記載されない内容は当業者であれば十分に技術的に類推できるものであ

るので記載を省略する。

【0068】

【実施例】本発明は以下に開示される実施例に限定されるのではなく、相異なる多様な形で具現され得るものである。従って以下の実施例は本発明の開示を完全にし、当業者に発明の範囲を知らせるために提供されるものである。一方、本明細書で使用されている単位「質量%」は、各構成要素の比重を1と仮定して計算した値である。

- 10 【0069】<実施例1>実施例1において、本発明の相異なる組成のレジスト除去用組成物のポリマー除去力を試験した。まず、本発明の除去用組成物を処理するためのウェーハを次のようにして用意した。まず、基板を準備した。該基板上に、各々BPSG(Borophosphosilicate glass)膜を5000Åの厚さに形成した。次に、得られたBPSG膜上に、チタン膜とチタン窒化膜とを各々200Åの厚さに形成した後、これらの膜をアニーリングした。さらに該基板上にアルミニウム膜を6000Åの厚さに蒸着した後、該基板をフローさせた。
- 20 得られたアルミニウム膜上に、キャッピング層としてチタン窒化膜をさらに形成した後、層間絶縁膜を1000Åの厚さに形成した。次に、得られた層間絶縁膜上にArF用レジスト組成物を約0.3μmの厚さにコーティングした。その後、得られた基板を130℃の温度で90秒間ソフトベキングし、ArFエキシマレーザーステッパー(ISI社製; NA=0.6、σ=0.7)を用いて露光した後、120℃の温度で90秒間露光してからベキングを実施した後、2.38質量%テトラメチルアンモニア(TMAH)溶液を用いて約60秒間現像し、ビアホールを定義するレジストパターンを形成した。得られたレジストパターンをマスクとして使用して緩衝化された酸化膜エッチング液で層間絶縁膜をエッチングし、大きさが400～500μmのビアホールを形成し、試験用ウェーハを得た。得られた各ウェーハに対してアッシング工程を実施し、該ウェーハを表2に示されるようなそれぞれ異なる組成物が仕込まれている複数の槽に浸漬した。なお、バスの温度は60℃に維持された。20分間浸漬した後、ウェーハを脱イオン水で5分間リンス及び乾燥させた後、走査電子顕微鏡(以下、SEM)で結果物のレジストおよびポリマー除去程度を確認した。結果を下記表2に示す。なお表2中、「HAS」はヒドロキシルアミン硫酸塩、「MHPA」はメトキシN-ヒドロキシエチルプロパンアミド、「BTA」はベンゾトリアゾール、「MEA」はモノエタノールアミンの略称である。

【0070】

【表2】

表2

組成物	HAS (質量%)	MHPA (質量%)	H <sub>2</sub> O (質量%)	BTA (質量%)	MEA (質量%)	レジスト及び ポリマー除去力
1	7	59	34	x	x	●
2	13	46	41	x	x	●
3	12	44	40	4	x	◎
4	8	38	51	4	x	○
5	8	47	39	6	x	○
6	7	57	33	3	x	◎
7	6	46	43	4	x	○
8	6	41	47	6	x	○
9	11	41	37	3	7	●
10	7	34	46	4	9	○
11	7	41	34	5	12	○
12	6	52	30	3	9	◎
13	6	39	37	4	15	○
14	5	33	37	5	20	○
15	7	53	31	x	9	●
16	12	43	38	x	7	●

\* ○は良好、◎はより良好、●は最も良好な状態を示す。

【0071】表2に記載の観察結果は、各ウェーハをSEMで観察した結果であって、残留するポリマー及びレジストの相対的な量により評価したものである。表2中、良好な状態(○)とは従来の有機ストリッパー(以下Aストリッパー)を使用する場合とほぼ類似した状態であり、より良好な状態(◎)とは従来のAストリッパーを使用する場合より改善された状態であり、最も良好な状態(●)とは従来のAストリッパーを使用する場合より顕著に改善された状態である。

【0072】表2に記載されたように、本発明の除去用組成物のレジスト及びポリマー除去力は、従来のAスト\*

\* リッパーのレジスト及びポリマー除去力と同等かあるいはさらに優秀なことが分かった。

【0073】<実施例2>実施例2において、本発明のレジスト除去用組成物の配線膜に対する損傷有無を試験した。実施例2では、実施例1と同じ方法でビアホールが形成された試験用ウェーハを用意し、下記表3に記載の相異なる除去用組成物で処理した後、アンダーカットのような配線膜の損傷有無を観察した。

【0074】

【表3】

表3

組成物	HAS (質量%)	MHPA (質量%)	H <sub>2</sub> O (質量%)	BTA (質量%)	MEA (質量%)	アンダーカット 発生有無
1	7	59	34	x	x	x
2	13	46	41	x	x	x
3	12	44	40	4	x	x
4	8	38	51	4	x	x
5	8	47	39	6	x	x
6	7	57	33	3	x	x
7	6	46	43	4	x	x
8	6	41	47	6	x	x
9	11	41	37	3	7	△
10	7	34	46	4	9	△
11	7	41	34	5	12	△
12	6	52	30	3	9	△
13	6	39	37	4	15	△
14	5	33	37	5	20	△
15	7	53	31	x	9	○
16	12	43	38	x	7	○

\* ○はアンダーカット有、△は微細なアンダーカット有、×はアンダーカット無、を示す。

【0075】表3から分かるように、本発明の除去用組成物の多くが、配線膜に対するアンダーカットを全く生じさせなかった。また微細なアンダーカットが生じたものもあるが、従来のAストリッパーを使用する場合に比べればその程度が非常に少なかった。一方、組成物にMEAとBTAとが同時に含まれることがアンダーカット発生防止に効果的であることが分かった。

【0076】<実施例3>実施例3において、本発明のレジスト除去用組成物と、従来のAストリッパー及び他

の従来の有機ストリッパー(以下、Bストリッパー)との、性能を比較した。

【0077】実施例1と同じ方法で大きさが400~500μmのビアホールが形成されたウェーハを用意した。該ウェーハにアッシング工程を実施し、その直後のビアホールの上面をSEMで撮影した。そのSEM写真を図2に示す。図2からわかるように、ビアホール上面には多量のポリマーが残留していた。

【0078】続いて、アッシング工程後のウェーハを、

本発明の除去用組成物に65℃で20分間浸漬した後、脱イオン水でリンス及び乾燥させた。その後、ビアホールの上面及び断面をSEMで撮影した。そのSEM写真を図3A（ビアホール上面）およびB（ビアホール断面）に示す。

【0079】一方、アッシング工程後のウェーハを、AストリッパーおよびBストリッパー各々に65℃で20分間浸漬した後、脱イオン水でリンス及び乾燥させた。Aストリッパーで処理したビアホールの上表面及び断面をSEMで撮影した。そのSEM写真を図4A（ビアホール上面）およびB（ビアホール断面）に示す。同様に、Bストリッパーで処理したビアホールの断面をSEMで撮影した。そのSEM写真を図5に示す。

【0080】図3AおよびBによれば、本発明の除去用組成物を使用することによってポリマーが完全に除去され、アルミニウム配線膜にアンダーカットが全く生じないことが分かった。一方、図4AおよびBによれば、Aストリッパーを使用すると、ポリマーが残存してアンダーカットが多量に生じることが分かり、図5によれば、Bストリッパーを使用すると、ポリマーが残存してアンダーカットが多量に生じることが分かった。

【0081】＜実施例4＞実施例4において、本発明のレジスト除去用組成物の金属膜に対する影響を試験した。金属ベアウェーハ上にチタン膜及びチタン窒化膜を各々200Åの厚さに形成したもの、および、金属ベアウェーハ上にタングステン膜を2000Åの厚さに形成したものの二種類の試料を用意した。表2に記載の組成物5と同じ含量で構成成分を含むが、BTAの代わりにカテコールを含む組成物5'を用意した。当該組成物5'およびAストリッパーに、上記2種類の試料をそれぞれ65℃で20分間浸漬した後、各膜質のエッチング程度を測定した。その結果、本発明に係る組成物5'を使用した場合、チタン膜及びチタン窒化膜が1.12Å、タングステン膜が18.61Å程度エッチングされた。その一方、Aストリッパーを使用した場合、チタン膜及びチタン窒化膜が11.82Å、タングステン膜が

27.44Å程度エッチングされていた。したがって本発明のレジスト除去用組成物は、金属膜の損傷を顕著に改善できることが分かる。

【0082】

【発明の効果】本発明のレジスト除去用組成物はレジスト除去力が優秀なだけでなく、上述したような有機ポリマー、有機金属性ポリマーまたは金属酸化物のようなエッチング副産物を効果的に除去できる。また、本発明のレジスト除去用組成物に露出される下部膜を損傷させない。したがって本発明のレジスト除去用組成物を使用する場合にはポリマーなどの残留物を除去するためのレジスト除去の前処理段階及び下部膜の損傷を防止するための後処理段階が要らない。したがって、レジスト除去工程を単純化して処理時間を短縮できる。そして、本発明に係る組成物を使用するためのレジスト除去装置も単純化及び軽量化できる。そして、本発明のレジスト除去用組成物は脱イオン水リンスに適した粘度を有するのでレジスト除去後に脱イオン水できれいにリンスできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のレジスト除去用組成物を用いてレジストまたはエッチング副産物を除去する方法を示すフローチャートである。

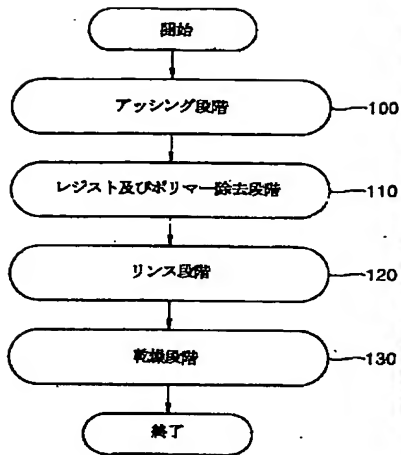
【図2】 ビアホールを形成するための写真エッチング工程を実施したウェーハに、アッシング工程を実施した直後の、ビアホールの上表面のSEM写真である。

【図3】 Aは、本発明のレジスト除去用組成物で処理してレジスト及びポリマーを除去した後のビアホール上表面のSEM写真であり、Bはその断面のSEM写真である。

【図4】 Aは、従来のレジスト除去用組成物で処理してレジスト及びポリマーを除去した後のビアホール上表面のSEM写真であり、Bはその断面のSEM写真である。

【図5】 従来のレジスト除去用組成物で処理してレジスト及びポリマーを除去した後のビアホール断面のSEM写真である。

【図1】

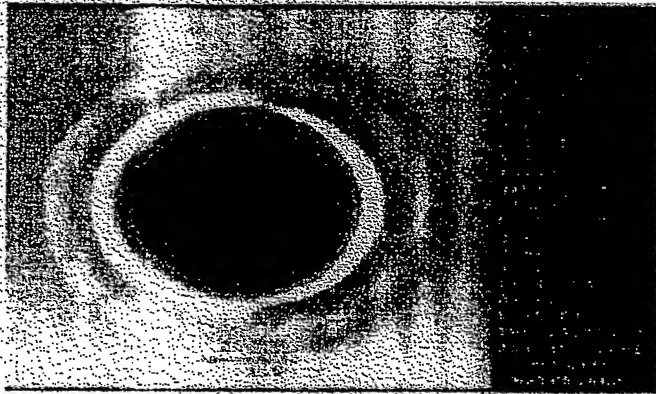


【図2】

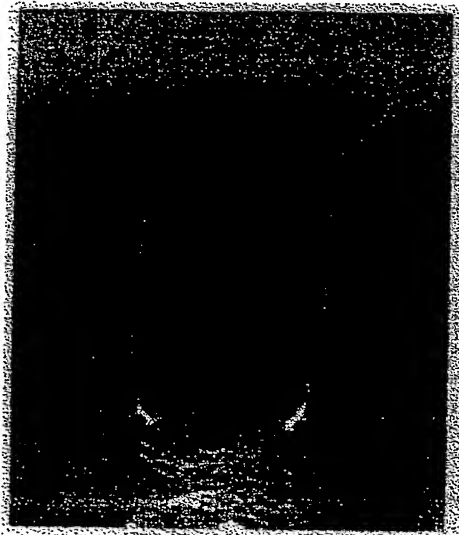


【図3】

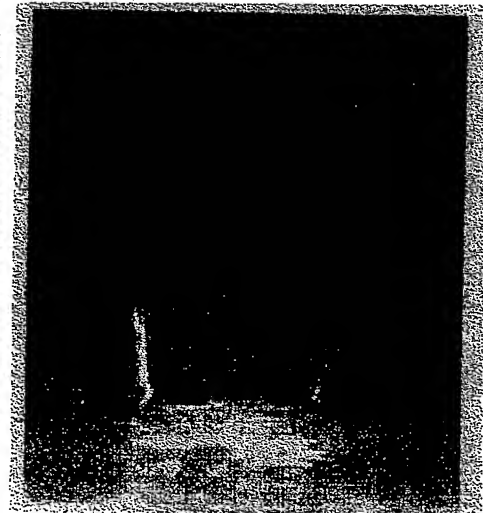
A



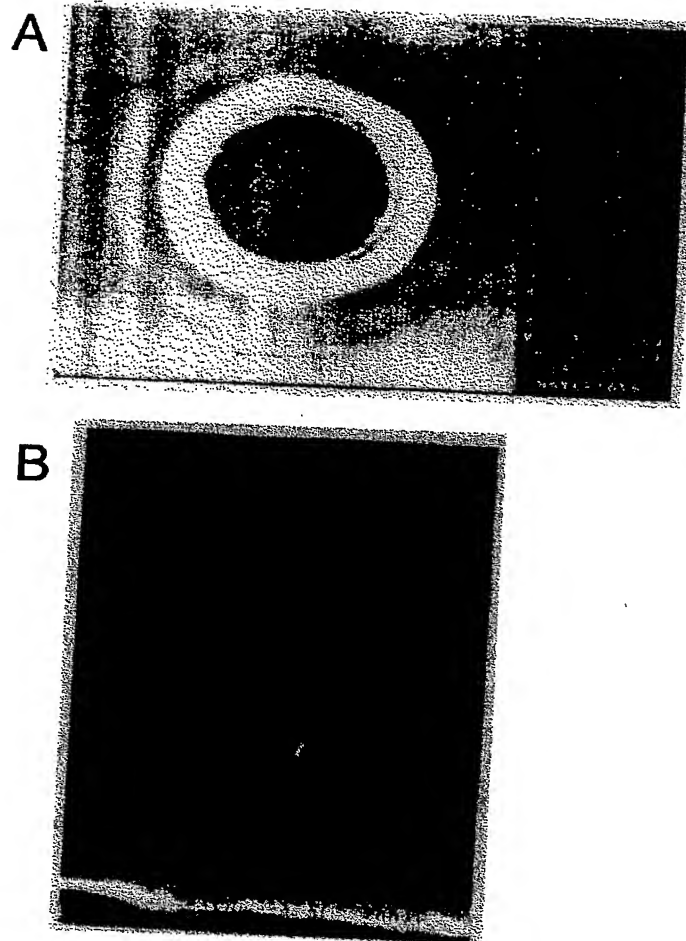
B



【図5】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

C11D 7/60  
H01L 21/027  
21/3065

FI

テーマコード(参考)

C11D 7/60  
H01L 21/30 572B  
21/302 104H

(72)発明者 全 相 文

大韓民国京畿道城南市盆唐区九美洞211番  
地 大林アパート110棟2502号

(72)発明者 黄 震 虎

大韓民国京畿道水原市八達区靈通洞1044-  
1 番地

(72)発明者 孫 一 現

大韓民国京畿道龍仁市器興邑農書里7-1  
番地

(72)発明者 朴 相 五

大韓民国京畿道城南市盆唐区野塔洞147番  
地 木蓮マウル鮮京アパート604棟606号



(72)発明者 田 弼 権

大韓民国ソウル特別市瑞草区瑞草1洞1436

-1番地 現代アパート20棟106号

Fターム(参考) 2H096 AA25 LA03

4H003 BA12 DA15 DB03 EB03 EB04

EB07 EB08 EB14 EB17 EB20

EB21 ED02 ED28 ED31 FA04

5F004 AA09 BD01 FA08

5F046 MA02

THIS PAGE BLANK (USPTO)